

Литература

1. Gierlinska Irena, Starzynska Krystina. Badania kleistoscizy-wic mocznikowo-formaldehadowych otrzymanych przywzyciv formalityzo-nej. // Przem. drzew., 1987. 38. №3. Z. 28-30.
2. Глухих В.В. Снижение токсичности древесных композиционных материалов на основе оптимизации химического состава карбамидных связующих: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Екатеринбург, 1994.
3. Доронин Ю.Г., Кондратьев В.П. Карбамидоформальдегидные смолы для водостойкой и нетоксичной фанеры. // Деревообраб. промышленность. 1992. № 5. С. 9-12.
4. Мишкин С.М. Технология облицовочных материалов на основе модифицированных карбамидоформальдегидных смол: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 1996.
5. Молоткова Н.Н. Функциональный состав олигомеров и его влияние на химическую структуру отвержденных мочевиноформальдегидных смол: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1988.

УДК 678.02:678.652'41'21:674.815-41

В.Б. Войт, Д.Ф. Хусаинов

(Уральская государственная лесотехническая академия)

СВОЙСТВА ДСТП С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ РЕОКИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ В ПРОЦЕССЕ ЕЕ СТАРЕНИЯ

Исследовано влияние старения карбамидоформальдегидных смол различного химического состава на реокинетику процесса отверждения этих смол. Изменение времени гелеобразования в процессе старения зависит от начального содержания в смоле метилольных групп и носит экспоненциальный характер. Увеличение времени старения для изученных смол приводит к диаметрально противоположным характерам изменения водопоглощения и разбухания ДСТП. Кроме того, для карбамидоформальдегидных смол вне зависимости от их химического состава существует единая выходящая из начала координат зависимость достижения геле-точки и прочности готовой ДСТП.

Карбамидоформальдегидные олигомеры (КФО) на сегодняшний день служат самым распространенным связующим в производстве самых разнообразных древесностружечных композиционных мате-

риалов и фанеры. Одним из существенных недостатков карбамидоформальдегидных смол является ограниченный (чаще всего не превышающий двух месяцев) срок хранения, связанный с протекающими в смоле процессами старения, что приводит к изменению кинетики отверждения смолы и ухудшению эксплуатационных характеристик готовых композиционных материалов на ее основе. Поэтому представляет практический интерес изучение различных аспектов процесса старения КФО с целью прогнозирования и регулирования свойств композиционных материалов.

В качестве объектов исследования были выбраны карбамидоформальдегидные водные суспензии различных промышленных марок, отличающихся химическим составом. Характеристики смол представлены в табл. 1. Отверждение проводили в присутствии 20%-го водного раствора хлористого аммония, который добавляли из расчета 1 мас. % сухого отвердителя по отношению к массе абсолютно сухой смолы. В случае смолы ПКП-11 (образец 4) в качестве отверждающего агента был использован 20%-ный раствор муравьиной кислоты, который добавляли в отверждающуюся систему аналогично отвердителю NH_4Cl .

Таблица 1

Характеристика карбамидоформальдегидных олигомеров

Образец №	Олигомер	Содержание сухого остатка, %	Содержание метильных групп, %	Содержание свободного формальдегида, %	Время желатинизации τ_{100} , с	Вязкость по ВЗ-4, с
1	КФ-МТ-15	69,5	16,8	0,26	65	60
2	КФ-МТ-15 (Н)	63,7	14,3	0,10	62	70
3	КФ-МТ-15	67,0	13,1	0,23	64	78
4	ПКП-11	62,0	<10	0,14	164	46

Для реакционноспособных олигомеров, каковыми являются КФО, определяющей в переработке является стадия образования сшитой структуры (стадия отверждения), наиболее важной кинетической характеристикой которой является время достижения точки гелеобразования t_{60} [1]. Время гелеобразования определяли непо-

средственно в рабочем узле ротационного вискозиметра "Реотест-2" при $T=60^{\circ}\text{C}$. Эта температура была выбрана в качестве оптимальной для различных марок КФО на основании предварительных исследований. Параллельно с реокинетическим для оценки скорости реакции отверждения реакционноспособных олигомеров был использован широко применяемый в промышленности визуальный метод определения времени желатинизации при 100°C .

Все исследования проводили по мере увеличения времени старения смол вплоть до окончания гарантийного срока хранения. На основе приведенных в табл. 1 КФО были изготовлены древесностружечные плиты, характеристики которых оценивались согласно ГОСТ 10632-89.

На рис. 1 представлена зависимость изменения времени гелеобразования и желатинизации от степени старения смолы.

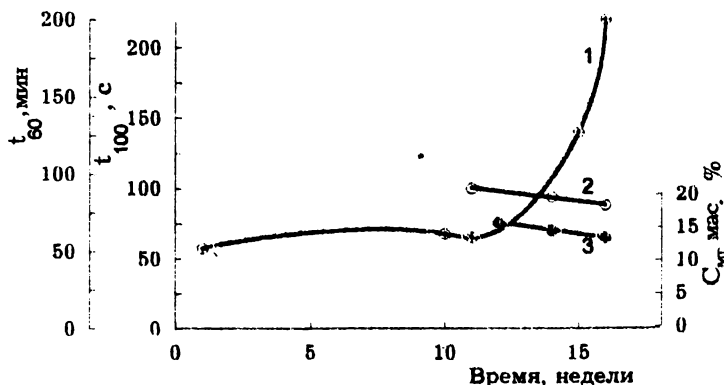


Рис.1. Изменение времени желатинизации t_{100} (1), времени гелеобразования t_{60} (2) и концентрации метилольных групп $C_{мет}$ (3) для образца №1 КФО по мере увеличения времени старения смолы

Время гелеобразования в пределах гарантийного срока хранения существенно не меняется. Скорость реакции отверждения незначительно возрастает (с 0,95 до 1,11 мин), что согласуется с данными ИК-спектроскопии по изменению концентрации метилольных групп (рис. 1). Время желатинизации по мере увеличения срока хранения смолы возрастает по экспоненте, что говорит о значительном (порядка в 2,5 раза) замедлении реакции отверждения.

По всей вероятности, наблюдаемое различие в изменении параметров связано с тем, что они отражают различные аспекты процесса гелеобразования. Точка достижения времени гелеобразования - это точка релаксационного перехода отверждающейся системы из вязкотекучего в высокоэластическое или стеклообразное состояние [2]. Она отвечает конкретному физико-химическому процессу образования единой пространственной сетки, охватывающей весь объем отверждающегося материала. В общем случае время желатинизации можно охарактеризовать как визуально регистрируемое время до момента затвердевания отверждающейся композиции при 100°C. При этом нельзя с уверенностью сказать какие конкретные физические и химические процессы протекают в данный момент в исследуемом материале. Если по времени гелеобразования можно судить о скорости протекания реакции гелеобразования [3], то по времени желатинизации можно лишь судить о скорости нарастания явления отвердевания композиции смолы с различными добавками. В связи с выше перечисленным можно сделать вывод, что с технологической точки зрения наиболее корректным и информативным является время достижения геля-точки.

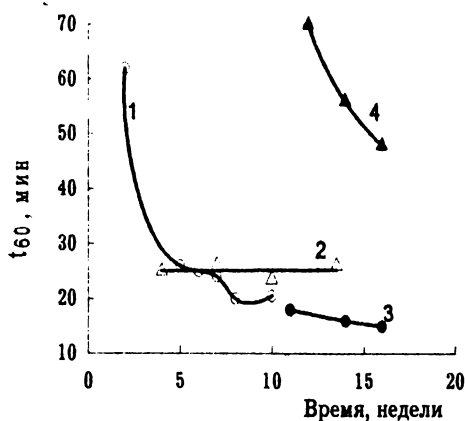


Рис. 2. Зависимость времени достижения точки гелеобразования t_{60} от времени старения КФО: 1 - образец 2; 2 - образец 3; 3 - образец 4; 4 - образец 1

Изменение времени гелеобразования в процессе старения смолы во многом зависит от начального содержания в смоле метильных групп (рис. 2). Однако в любом случае зависимость от времени старения носит экспоненциальный характер и описывается уравнением $t_{60} = At^b \exp(Ct)$.

Для образца 3 (табл. 1) эти коэффициенты соответственно равны : $A=63,0473$; $b=-0,2781$; и $C=-0,0006$.

Известно, что использование "состарившейся" смолы для производства древесностружечных плит приводит к ухудшению эксплуатационных характеристик ДСтП [4]. Свойства ДСтП в зависимости от времени старения смолы представлены в табл. 2. Следует отметить некоторые закономерности, выполняющиеся для всех изученных смол. Так, увеличение срока хранения смолы приводит к увеличению разбухания древесностружечных плит, в то время как их водопоглощение монотонно падает (рис. 3).

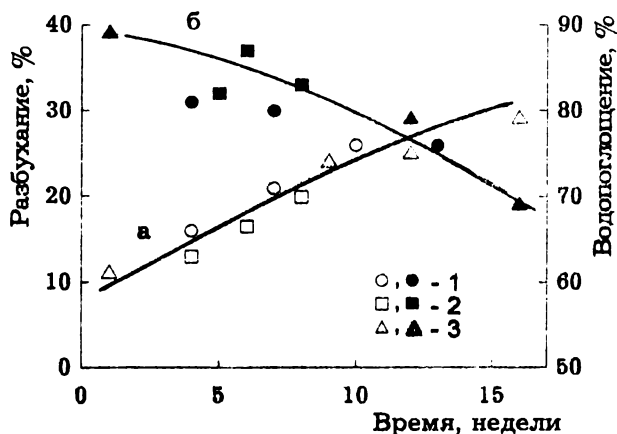


Рис. 3. Зависимость разбухания (а) и водопоглощения (б) ДСтП за 24 ч от времени старения смолы КФ-МТ-15: 1 - образец 1; 2 - образец 2; 3 - образец 3

По всей видимости, диаметрально противоположный характер изменения казалось бы связанных между собой параметров W и S можно объяснить тем, что за изменение этих характеристик отвечают различные составляющие композиционного материала. Вероятно, разбухание напрямую связано с сетчатой структурой отвержденного связующего, в то время как водопоглощение определяется способностью поглощать воду наполнителем - древесными стружками. Увеличение срока хранения карбамидной смолы способствует протеканию процессов гидролиза в отвержденном материале [5], о чем свидетельствуют данные о степени эмиссии формальдегида из готовых плит (табл. 2). Видимо, процесс гидролиза разрушает сетчатую структуру отвержденных КФО, приводя к возрастанию пара-

Таблица 2

Свойства ДСтП по ГОСТ 10632-89, изготовленных на основе смолы КФ-МТ-15, в зависимости от времени старения смолы

Образец №	Срок хранения смолы, недели	Плотность, кг/м³	Прочность при статическом изгибе, МПа	Разбухание за 24 ч, %	Водопоглощение за 24 ч, %	Выделение формальдегида, мг/100 г
1	1	711/700	30/28	13/14	89/87	-
	12	780/700	40/39	23/25	67/79	10,6/9,5
	16	684/700	29/30	29/28	70/71	24,0/22,7
2	7	700/700	26/26	17/17	81/81	14,0/14,0
	10	655/700	16/19	23/22	85/80	16,0/12,8
	13	785/700	24/22	25/27	65/75	9,0/14,7
3	4	675/700	19/20	17/14	82/82	16,8/16,6
	6	686/700	16/19	18/16	85/85	18,6/17,6
	8	631/700	14/18	25/18	84/82	23,6/19,8

метра S , одновременно продукты гидролиза, проникая в поры древесного наполнителя, препятствуют водопоглощению. Обращает на себя внимание и тот факт, что для всех изученных смол существует единая зависимость времени достижения геле-точки и прочности при статическом изгибе ДСтП на их основе (рис. 4).

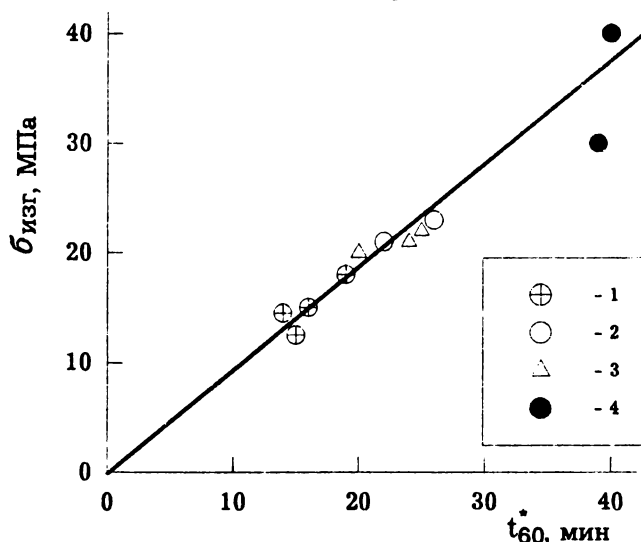


Рис. 4. Зависимость прочности на изгиб $\sigma_{изг}$ ДСтП от времени гелеобразования КФО, на основе которой эта плита изготовлена: 1 - образец 4; 2 - образец 1; 3 - образец 2; 4 - образец 3

Таким образом, прочность отвержденного композиционного материала, изготовленного с использованием карбамидных смол, напрямую зависит от скорости образования сетчатой структуры, которая, в свою очередь, является функцией в том числе и таких переменных, как химический состав КФО, степень старения смолы. Поэтому для прогнозирования и регулирования свойств композиционных материалов необходим учет всех перечисленных выше факторов.

Литература

1. Куличихин С.Г. Реологические закономерности гелеобразования реакционноспособных олигомеров// Механика композитных материалов. 1992. № 3. С. 140-141.
2. Malkin A.Y., Kulichikhin S.G. Rheokinetics of Curing// Adv. Polymer Sci. 1991. № 101. P. 217-257.
3. Реологические характеристики отверждающихся меламиноформальдегидных смол/ С.Г. Куличихин, Э.Д. Абенова, Н.И. Башта, В.А. Кожина, О.П. Блинкова, Н.М. Романов, Г.С. Матвелашвили, А.Я.Малкин//Высокомолекулярные соединения. А. 1. 1989. Т. 31. № 11. С. 2372-2377.
4. Глухих В.В., Бурындин В.Г., Войт В.Б., Лобанова Э.Б. Влияние старения карбамидных смол на их свойства и свойства древесностружечных плит// Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. науч.тр. Екатеринбург: УГЛТА, 1995. С. 26-33.
5. Robitschen P., Christensen R.L. Hydrolitic Degradation of Cured Urea-Formaldehyde Resin//Duteiwiez Your. Y. Apple. Polym. Sci., 1983. V. 28. №11. P. 3313-3320.

УДК 674.815-41

Н.М. Мухин, Н.В. Холмогорова, Т.В. Трохова
(Уральская государственная лесотехническая академия)

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ДРЕВЕСНЫХ ПРЕСС-МАСС НА ОСНОВЕ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Изложены результаты исследований по получению древесных пресс-масс на основе карбамидных связующих с применением лигносульфонатов. Показано, что введение 3...5% ЛСТ повышает технологические свойства пресс-масс, но снижает их жизнеспособность.

Технические лигносульфонаты (ЛСТ) широко применяются в производстве композиционных древесных материалов (КДМ), особенно древесностружечных плит, с целью снижения расхода карбами-